



L'invention concerne un procédé de traitement d'un produit salin comportant des sels minéraux et des matières organiques. Ce procédé de traitement est destiné à séparer lesdites matières organiques desdits sels en vue d'une régénération de ces derniers.

Les produits salins objets de la présente invention ont des origines diverses et variées. Ce sont par exemple des effluents liquides issus de l'industrie agro-alimentaire. Ils constituent alors des déchets dans lesquels le sel minéral est le pollué et la matière organique est le polluant.

On a cherché à régénérer les sels minéraux des produits salins pollués. Ces sels régénérés pourraient ainsi être recyclés dans les procédés desquels ils sont issus ou utilisés à d'autres fins, si leur degré de pureté est suffisant pour que les législations et réglementations actuelles autorisent de telles utilisations.

Cependant, aucun procédé de traitement connu à ce jour n'est totalement satisfaisant s'il vise l'obtention rentable de grandes quantités de sel régénéré.

En effet, la seule méthode de destruction des matières organiques à grande échelle est une destruction par la chaleur. Or, si la chaleur est trop forte, on atteint le point de fusion des sels minéraux qui, alors, corrodent et/ou agressent les dispositifs dans lesquels ils sont contenus. D'autre part, si la chaleur est insuffisante pour occasionner une fusion des sels mais a priori suffisante pour détruire les

matières organiques par pyrolyse ou combustion, on forme des agglomérats de sels imperméables à l'oxygène qui emprisonnent les matières organiques et empêchent leur destruction.

5 De ce fait, les procédés connus de traitement des produits salins pollués par incinération dans un four ou dans une veine gazeuse à des températures de l'ordre de 1000 °C aboutissent effectivement à une destruction des matières organiques, mais causent une érosion  
10 locale des parois du four ou de la veine et forment des concrétions salines qui grèvent les prix de revient du traitement, tandis que les procédés d'évapo-incinération, qui ont lieu à des températures inférieures à 1000°C, n'aboutissent pas à une  
15 destruction sensible des matières organiques.

En outre, ces procédés exigent la présence d'appareillages très encombrants.

La présente invention a pour but de proposer un nouveau procédé de traitement de produits salins, qui  
20 pallie les inconvénients précités, et qui permette en particulier de régénérer à moindre coût un sel sensiblement exempt de matière organique.

Ce but, ainsi que d'autres qui apparaîtront par la suite, est atteint grâce à un procédé dans lequel on  
25 introduit les produits salins pollués dans un lit fluidisé.

Aussi, l'invention a pour objet un procédé de traitement d'un produit salin comportant des sels minéraux et des matières organiques en vue de séparer  
30 lesdites matières desdits sels, caractérisé en ce qu'on introduit ledit produit dans un réacteur comportant un lit de grains solides fluidisé par un gaz de fluidisation porté à une température supérieure à la température de combustion des matières organiques et

inférieure à la température de fusion des sels, une combustion des matières organiques ayant lieu, des gaz de combustion ainsi que des sels minéraux régénérés étant entraînés hors du lit.

5 La description qui va suivre, et qui ne comporte aucun caractère limitatif, permettra de mieux comprendre la manière dont l'invention peut être mise en pratique.

10 Elle doit être lue au regard des dessins annexés, dans lesquels :

- la figure 1 schématise le procédé de l'invention ; et

15 - la figure 2 traduit, par une courbe de taux de conversion en fonction du temps, les résultats obtenus par la mise en oeuvre de l'invention dans un cas approprié.

Le produit salin à traiter est référencé 1 dans la figure 1. Il comporte des sels minéraux 2, des composés organiques 3 et, éventuellement, un solvant 4.

20 Les sels minéraux 2 sont composés, par exemple, de chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ), de carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), de chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2$ ), de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ), de chlorure de magnésium ( $\text{MgCl}_2$ ), de chlorure de potassium ( $\text{KCl}$ ), de carbonate de potassium ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), ou d'un mélange de ces sels. Toutefois, ces sels peuvent comporter à la fois une partie minérale et une partie organique et ainsi constituer des sels organo-minéraux du type carbamate dans lesquels les cations minéraux sont chimiquement liés à des composés organiques.

30 Les matières organiques 3 sont des composés hydrocarbonés comportant, en général, des atomes d'oxygène, d'azote, ainsi que, moins fréquemment, d'autres atomes tels que des atomes de soufre ou de

chlore. Ces composés sont partiellement ou totalement  
liées chimiquement aux sels minéraux 2. Dans le cas où  
le produit 1 est à l'état solide, les matières  
organiques sont emprisonnées dans une gangue de sel  
partiellement imperméable à l'oxygène.

La concentration des matières organiques 3 dans le  
produit salin 1 peut être quelconque. Toutefois, en  
pratique, on traitera des produits 1 présentant un  
Carbone Organique Total (COT) supérieur à 2% environ  
et, en général, de l'ordre de 10% en poids de la  
matière sèche desdits produits 1.

Le solvant 4 est en général de l'eau. Toutefois,  
tout autre solvant avantageusement polaire dans lequel  
les sels minéraux 2 sont totalement ou partiellement  
solubles convient à la mise en oeuvre de l'invention.

La proportion de solvant 4 dans le produit salin 1  
à traiter peut être quelconque. Si elle est nulle, le  
produit salin 1 est à l'état solide. Si elle est  
supérieure à zéro, ledit produit 1 est à l'état pâteux  
ou liquide. Dans tous les cas, on pourra effectuer un  
traitement conforme au procédé de l'invention.

Selon l'invention, on introduit le produit salin 1  
dans un réacteur 5 comportant un lit 6 de grains  
solides 7 fluidisé par un gaz de fluidisation 8.

Le réacteur 5 est un cylindre dont les parois 9  
sont, par exemple, en acier inoxydable, ou dans une  
matière réfractaire inerte chimiquement vis-à-vis des  
sels. Il se divise en trois parties : une partie  
supérieure 10 sensiblement exempte de matières solides,  
une partie intermédiaire 11 comportant le lit fluidisé  
6, et une partie inférieure 12 d'injection des gaz 8 ou  
boîte à vent séparée de ladite partie intermédiaire 11  
par une grille 13. Une coque de chauffage 14 ou tout  
autre moyen équivalent permet de chauffer le réacteur 5

à la température souhaitée.

Le lit 6 est fluidisé. Les grains 7 sont donc en mouvement dans la partie intermédiaire 11 du réacteur 5, portés par un courant tourbillonnant de gaz de fluidisation 8.

Les grains 7 ont une granulométrie moyenne comprise entre 100  $\mu\text{m}$  et 2 mm et, préférentiellement, entre 200  $\mu\text{m}$  et 1 mm. Ils sont inertes vis-à-vis du produit salin 1, même à haute température. En pratique, les grains 7 sont formés d'oxydes réfractaires tels que l'alumine, le zirconium ou l'oxyde de hafnium qui constitue d'ailleurs lui-même un déchet de l'industrie nucléaire. Ainsi, en utilisant cet oxyde dans la mise en oeuvre du procédé de l'invention, on traite finalement un déchet par un déchet.

On notera que la silice  $\text{SiO}_2$ , couramment utilisée dans les lits fluidisés, présente l'inconvénient d'être sensible à une attaque saline et n'est donc pas, de préférence, mise en oeuvre dans le procédé de l'invention.

Le gaz de fluidisation 8 est injecté dans le réacteur 5, au bas de la boîte à vent 12. C'est un gaz oxygéné, par exemple de l'air, qui permet la combustion des matières organiques 3. Le gaz 8 traverse la boîte à vent 12 et atteint la grille 13.

Cette grille 13 est une grille à jets. Aussi, quand le gaz 8 la traverse, il tourbillonne et imprime aux grains 7 du lit 6 un mouvement qui favorise, en particulier, l'élutriation des particules de sel.

Selon l'invention, le réacteur 5 et, dans ledit réacteur 5, le lit 6, est porté à une température supérieure à la température de combustion des matières organiques et inférieure à la température de fusion des sels, c'est-à-dire, dans le cas général, supérieure à

300 °C environ et inférieure à 800 °C environ. Cette température est homogène et contrôlable à plus ou moins 5°C. Aussi, il est très facile de régler la température du lit 6 de manière à ce que l'on n'atteigne pas, même localement, la température de fusion des sels 2. De ce fait, il n'y a pas de fusion des sels minéraux 2 qui occasionnerait une prise en masse du lit 6 et perturberait la fluidisation.

On notera que, pour le maintien de la température adéquate du lit 6, l'apport d'énergie provient non seulement des moyens de chauffage 14 et du gaz de fluidisation préchauffé 8, mais aussi, de la destruction exothermique des matières organiques 3.

Dans le réacteur 5, les produits salins 1 subissent des modifications qui ont lieu en plusieurs étapes.

Dans une première étape I, les produits salins 1 sont dispersés sous une forme liquide à la verticale du lit 6. Cette dispersion s'effectue avantageusement par pulvérisation de fines gouttelettes 15, dans la partie supérieure 10 du réacteur 5, par un ensemble de buses de pulvérisation 16 d'une ou plusieurs cannes de pulvérisation 17. En procédant de la sorte, les gouttelettes 15 ne s'agglutinent pas les unes aux autres. En effet, une telle agglutination, qui constitue la tendance naturelle des gouttelettes 15, aurait pour conséquence de créer, au coeur du lit 6, des amas de produit 1 qui ne pourrait être correctement traité. D'ailleurs, pour cette raison, dans le cas où le produit 1 est sous une forme solide, on le réduit avantageusement sous la forme d'une poudre qui sera elle même dispersée.

Une fois pulvérisées, les gouttelettes 15, alors entraînées par leur poids, parcourent la partie

supérieure 10 du réacteur 5 de haut en bas et se dispersent dans le lit fluidisé 6 où elles se collent à la surface des grains 7 en mouvement. Durant ce parcours, une partie du solvant 4 des gouttelettes 15  
5 s'évapore sous forme de vapeur. Cette évaporation accroît d'ailleurs le pouvoir collant desdites gouttelettes 15.

Dans une seconde étape II, sous l'effet de la chaleur, l'évaporation de solvant 4 se poursuit jusqu'à  
10 l'obtention un complexe solide grain 7/sel minéral 2/matières organiques 3. La température du sel 2 et des matières organiques 3 atteint alors la température de combustion desdits composés 3. A cette température, lesdites matières 3 sont détruites. Des gaz de  
15 combustion 18, en particulier  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  et  $\text{CO}$  sont alors dégagés et induisent, en général, un éclatement de la couche de sel 2. Dans ce cas, de fines particules de sel 19 sensiblement exemptes de matières organiques 3 sont libérées cependant que des résidus de combustion  
20 20, composés essentiellement de sel 2, restent collés aux grains 7.

Une troisième étape III consiste en une élutriation des résidus de combustion 20 qui adhèrent encore aux grains 7. Cette élutriation est favorisée  
25 par le frottement mécanique des grains 7 entre eux. Ces grains 7, alors libérés des résidus 20, rejoignent alors l'étape I en vue de recevoir une nouvelle gouttelette 15.

La vapeur d'eau, les gaz de combustion 18, les  
30 résidus de combustion 20, ainsi que les particules de sel 19 ont une densité moindre que celle des grains 7. Aussi, dans une quatrième étape IV du procédé selon l'invention, ladite vapeur d'eau, lesdits gaz de combustion 18, lesdits résidus de combustion 20, ainsi



que lesdites particules de sel 19 s'élèvent dans le réacteur 5 pour atteindre une ouverture 21 de la partie supérieure 10 dudit réacteur 5, au travers de laquelle ils sont conduits en direction d'un cyclone 22 qui 5 réalise la séparation des particules de sel 19 et des résidus de combustion 20 d'une part, et des gaz de combustion 18 et de la vapeur d'eau, d'autre part. Ces particules de sel 19 et ces résidus de combustion 20 forment le sel minéral régénéré 23, qui est alors 10 récupéré dans un bac de récupération 24.

Dans un exemple de mise en oeuvre du procédé de l'invention, on a traité un effluent salin liquide provenant de l'industrie agro-alimentaire et comportant environ 30 % en poids de matières sèches formées 15 essentiellement de  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{KCl}$ , de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  et de matières organiques 3 composées essentiellement de mono ou d'oligomères d'hexose. Ces matières sèches sont en solution dans de l'eau (70 %). Leur pouvoir calorifique est de l'ordre de 12.000 kJ/kg 20 et leur COT de 10% environ. La température de combustion des matières organiques 3 est voisine de 550 °C, et le point de fusion des sels se situe entre 800 et 850 °C. Ce produit est sujet, lors de son chauffage, à un séchage avec agglutination.

En vue de traiter ce produit, on a choisi un lit 25 fluidisé de grains d'alumine possédant une granulométrie de l'ordre de 250 $\mu\text{m}$ . On a réglé la vitesse de fluidisation à environ 15,6 cm/s, ce qui correspond à un débit de fluidisation d'environ 4.900 30 nl/h, et la température à 600 °C.

Le sel régénéré 23 que l'on a obtenu est sensiblement exempt de matières organiques 3. En effet, si l'on se rapporte à la figure 2, où une courbe 25 représente le taux de conversion des matières

organiques 3, calculé à partir du  $\text{CO}_2$  et du CO dégagés en fonction du temps de séjour du produit 1 dans le lit 6, il apparaît clairement qu'au bout de 10 à 15 secondes, plus de 90 % des atomes de carbone initialement présents dans les composés organiques 3 se retrouvent sous une forme gazeuse. Ainsi, le Carbone Total (CT) présent dans le sel régénéré 23 est inférieur à 1 %. Par ailleurs, on a montré que la granulométrie des particules qui composent le sel régénéré 23 est inférieure à  $130\text{ }\mu\text{m}$  environ et, en moyenne, de l'ordre de  $90\text{ }\mu\text{m}$ . Elle est donc inférieure à la granulométrie des grains solides 7 du lit 6.

Il résulte de ce qui précède que, dans un seul réacteur 5, on a réalisé avec succès une opération d'évaporation du solvant 4, une opération de combustion des composés organiques 3 contenus dans les produits salins 1, et une récupération des sels minéraux 23 ainsi régénérés et donc recyclables. Les conditions de température et de temps de séjour sont maîtrisables. L'encombrement au sol du réacteur est faible et les coûts d'investissement et de maintenance sont réduits par rapport aux procédés connus de l'état de la technique. En effet, un réacteur 5 de 2m de diamètre et d'une hauteur de 6m environ permettrait de traiter 1 tonne de produit salin 1 par heure.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement d'un produit salin (1) comportant des sels minéraux (2) et des matières organiques (3) en vue de séparer lesdites matières (3) desdits sels (2), caractérisé en ce qu'on introduit  
5 ledit produit (1) dans un réacteur (5) comportant un lit (6) de grains solides (7) fluidisé par un gaz de fluidisation (8) porté à une température supérieure à la température de combustion des matières organiques (3) et inférieure à la température de fusion des sels  
10 (2), une combustion des matières organiques (3) ayant lieu, des gaz de combustion (18) ainsi que des sels minéraux régénérés (23) étant entraînés hors du lit (6).

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé  
15 en ce que le Carbone Organique Total du produit salin (1) est supérieur à 2 % en poids environ de la matière sèche dudit produit (1).

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le produit salin (1) est sous une  
20 forme liquide.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le produit salin (1) est pulvérisé à la surface du lit fluidisé (6).

5. Procédé selon l'une des revendications  
25 précédentes, caractérisé en ce que les grains solides (7) sont inertes vis-à-vis du produit salin (1).

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la granulométrie des sels régénérés (23) est inférieure à la granulométrie  
30 des grains solides (7) du lit (6).

7. Procédé selon l'une des revendications

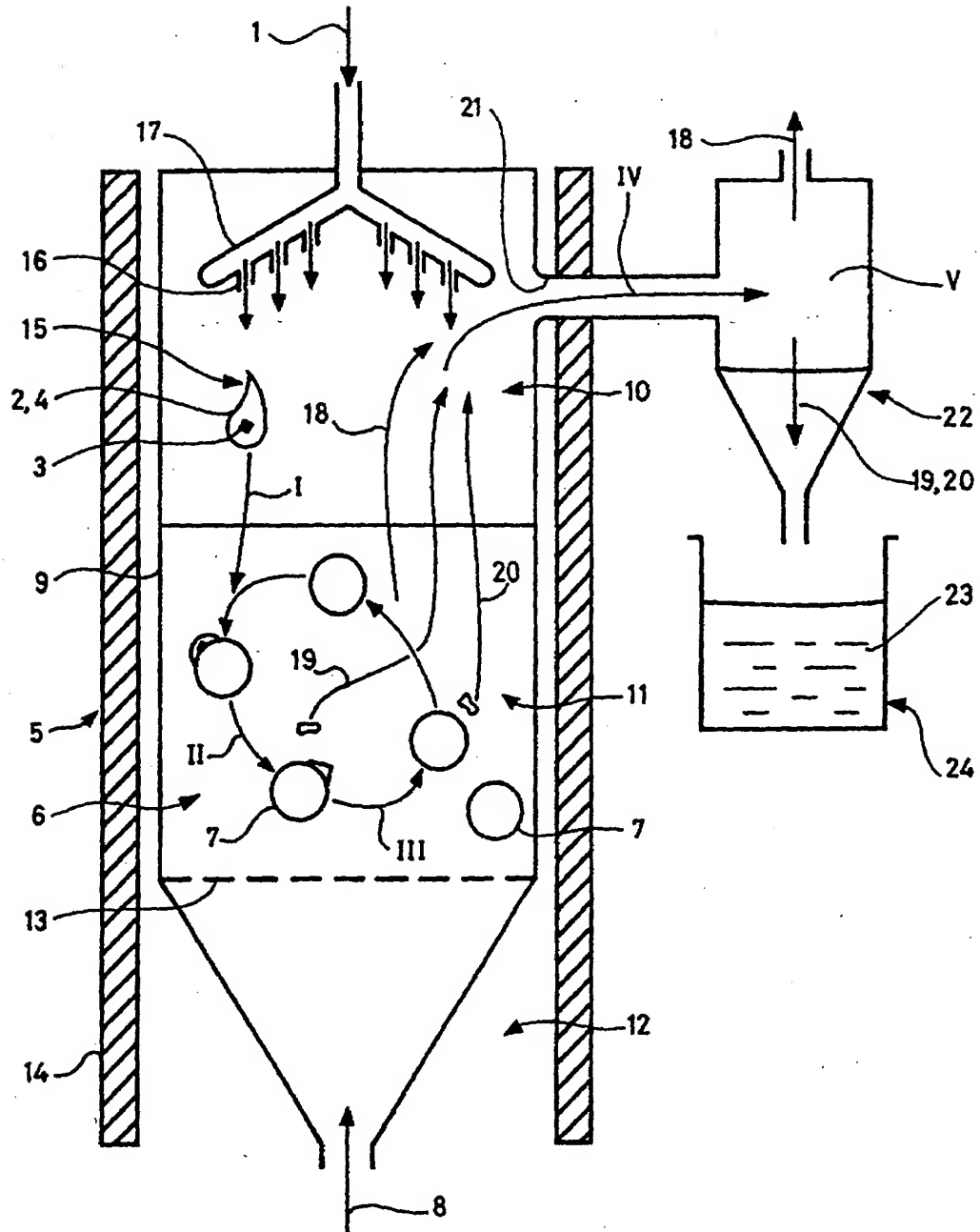
précédentes, caractérisé en ce que le gaz de fluidisation (8) est introduit dans le lit fluidisé (6) au travers d'une grille (13) de fluidisation à jet.

5 8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le gaz de fluidisation (8) est gaz oxygéné.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on sépare des sels régénérés (24) des gaz de combustion (8).

10 10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on effectue une séparation par cyclonage.

FIG. 1



TAUX DE  
CONVERSION

1  
0,9  
0,8  
0,7  
0,6  
0,5  
0,4  
0,3  
0,2  
0,1  
0

25

TEMPS (s)

0

5

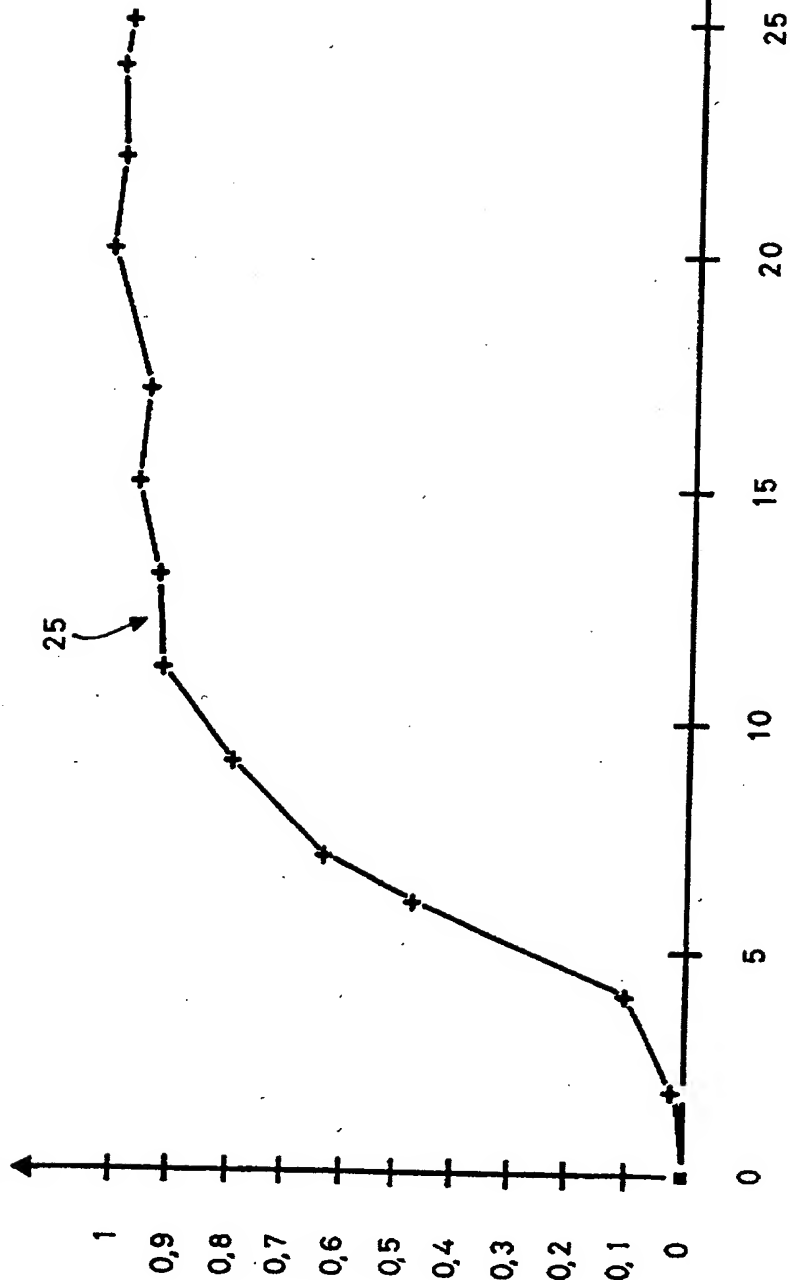
10

15

20

25

FIG. 2



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	US-A-5 122 233 (ZAMPIERI CHARLES) 16 Juin 1992 * colonne 7, ligne 20 - colonne 8, ligne 63 *	1-10	
Y	US-A-4 038 188 (MAY SR JAMES A ET AL) 26 Juillet 1977 * colonne 1, ligne 5-68 * * colonne 6; exemple 2 *	1-10	
A	DATABASE WPI Section Ch, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D13, AN 72-67089T & SU-A-329 132 ( HALURGY RES AND DES INST) * abrégé *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			A62D C01D
Date d'achèvement de la recherche			Examinateur
14 Février 1996			Dalkafouki, A
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
<p>X : particulièrement pertinent à lui seul  Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie  A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général  O : divulgation non-écrite  P : document interchangeable</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention  E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.  D : cité dans la demande  L : cité pour d'autres raisons  &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1501 (04/92) (P/C13)